

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001208901
PUBLICATION DATE : 03-08-01

APPLICATION DATE : 26-01-00
APPLICATION NUMBER : 2000021811

APPLICANT : KOIKE YASUHIRO;

INVENTOR : KOIKE YASUHIRO;

INT.CL. : G02B 1/04 G02B 5/30

TITLE : LOW BIREFRINGENT OPTICAL RESIN MATERIAL, ITS MANUFACTURING METHOD
AND ITS APPLICATION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical resin material which is composed of a polymer resin and in which the birefringence is reduced without sacrificing its characteristics and its manufacturing method, and to provide various useful materials or articles by applying the optical resin material.

SOLUTION: The low birefringent optical resin material is made by alignment treatment of a transparent polymer resin material in a state in which molecular alignment suppressing particles with a size smaller than the wavelength of light are mixed in the transparent polymer resin material. The molecular alignment suppressing particles are particles composed of a substance with isotropic polarization or particles with isotropy in shape. The extent of alignment produced in the polymer chain of the polymer resin material is suppressed due to the existence of the molecular alignment suppressing particles, and as a result, the birefringence induced by the alignment treatment is reduced. The optical resin material is advantageously used in a liquid crystal element or in an optical disc.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-208901
(P2001-208901A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース [*] (参考)
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	2 H 0 4 9
5/30		5/30	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-21811(P2000-21811)

(22) 出願日 平成12年1月26日 (2000.1.26)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 591061046

小池 康博
神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534の23

(72) 発明者 小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町534-23

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA25 BB22 BB48 BB51
BC03 BC22

(54) 【発明の名称】 低複屈折性光学樹脂材料およびその製造方法並びにその応用

(57) 【要約】

【課題】 高分子樹脂よりなり、その特性が犠牲にされずに複屈折性が低減化された光学樹脂材料およびその製造方法を提供すること、並びにこの光学樹脂材料を応用して各種の有用な材料あるいは物品を提供すること。

【解決手段】 この低複屈折性光学樹脂材料は、透明性の高分子樹脂材料中に、光の波長より小さいサイズを有する分子配向抑制粒体が混入されて状態で配向処理されてなり、分子配向抑制粒体は、分極に関して等方性を有する物質よりなる粒体または形状に関して等方性を有する粒体である。分子配向抑制粒体の存在により、高分子樹脂材料のポリマー鎖に生ずる配向の程度が抑制される結果、配向処理によって発現される複屈折性が低減したものとなる。この光学樹脂材料は、液晶素子や光ディスクに有利に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光の波長より小さいサイズの分子配向抑制粒体が混入された透明性を有する高分子樹脂材料が配向処理されてなり、

分子配向抑制粒体は、分極に関して等方性を有する物質よりなる粒体または形状に関して等方性を有する粒体よりなることを特徴とする低複屈折性光学樹脂材料。

【請求項2】 分子配向抑制粒体は、配向処理における高分子樹脂材料よりも高い硬度を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の低複屈折性光学樹脂材料。

【請求項3】 分子配向抑制粒体が、無機化合物の粒体であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の低複屈折性光学樹脂材料。

【請求項4】 高分子樹脂材料が、ノルボルネン誘導体の開環重合体であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料。

【請求項5】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料を製造する方法であって、重合反応により透明性を有する高分子樹脂材料を生成する重合性材料に分子配向抑制粒体を混入する工程を有することを特徴とする低複屈折性光学樹脂材料の製造方法。

【請求項6】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料を製造する方法であって、透明性を有する高分子樹脂材料中に分子配向抑制粒体を混練する工程を有することを特徴とする低複屈折性光学樹脂材料の製造方法。

【請求項7】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料を製造する方法であって、透明性を有する高分子樹脂材料の溶液中に分子配向抑制粒体を混入する工程を有することを特徴とする低複屈折性光学樹脂材料の製造方法。

【請求項8】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料を製造する方法であって、分子配向抑制粒体が混入された透明性を有する高分子樹脂材料を延伸処理する工程を有することを特徴とする低複屈折性光学樹脂材料の製造方法。

【請求項9】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料よりなることを特徴とする光学部品。

【請求項10】 請求項9に記載の光学部品を光学要素として用いたことを特徴とする光学機器。

【請求項11】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料よりなり、光学部品または光学要素の接合に用いられることを特徴とする光学部品用接着剤。

【請求項12】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料よりなり、液晶素子において液晶層と偏光板との間に介在されることを特徴とする液

晶素子用基板。

【請求項13】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料よりなるシートが、液晶素子用偏光子の両面に接合されて構成されていることを特徴とする液晶素子用偏光板。

【請求項14】 請求項1～請求項4のいずれかに記載の低複屈折性光学樹脂材料よりなり、液晶素子を形成する構成要素の接合に用いられることを特徴とする液晶素子用接着剤。

【請求項15】 請求項4に記載の低複屈折性光学樹脂材料よりなることを特徴とする光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低複屈折性光学樹脂材料に関し、詳しくは複屈折性が低減化されて実質的に複屈折性を示さず、あるいは複屈折性を示してもその程度が低い光学樹脂材料、その製造方法、並びにその応用に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に光学樹脂材料においては、その原因を含めて広く知られているように、その実際の加工方法に従って複屈折性を生じる。すなわち、光学樹脂材料として通常使用される高分子樹脂の殆どすべての場合に、そのポリマーを形成するモノマーが屈折率に起因する光学的異方性を有しているため、このモノマーにおける光学的異方性が、一定方向に配列あるいは配向されたポリマーよりなる光学樹脂材料において発現され、その結果として複屈折性が生じる。

【0003】具体的に説明すると、重合反応により生成した状態のままの高分子樹脂は複屈折性を示さない。これは、そのポリマー鎖がランダムに絡み合った状態であってポリマー鎖に配向が生じていないからである。すなわち、この状態では、各モノマーの光学的異方性が相互に打ち消されるので、高分子樹脂としては複屈折性が発現されない。然るに、そのような高分子樹脂が射出成形や押出し成形のような成形工程を経ると、その際に加えられる外力などにより、ランダムであったポリマー鎖が配向される結果、得られる高分子樹脂は複屈折性を示すものとなる。

【0004】図1は、高分子樹脂の配向されたポリマー鎖の状態と、これにより発現される複屈折性についての説明図である。この図に示されているように、成形工程を経た高分子樹脂は、通常、そのポリマー鎖を形成する多数の結合単位1が体積的に特定の配向方向に沿って結合した状態にある。ここに、結合単位は、モノマーの1分子による単位であって、図では矩形の図形によって表されており、配向方向は図の左右方向とされている。そして、上記のように、光学樹脂材料として使用される高分子樹脂の殆どすべてにおいて、各結合単位1は屈折率に関して光学的異方性を有している。すなわち、配向方

向に平行な方向の偏波成分に関する屈折率 n_{pr} と、配向方向に垂直な方向（図で上下方向）の偏波成分に関する屈折率 n_{vt} とが異なった状態となっている。

【0005】このような光学的異方性は、よく知られているように屈折率楕円体で表現することができる。図1において、各結合単位1に記されている楕円マーク2はその表記方式に従ったものである。例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）の場合には、メチルメタクリレートの分子による結合単位 $[-CH_2-C(C_6H_5)(COOCH_3)-]$ の屈折率は、配向方向について相対的に小さく、配向方向と垂直な方向について相対的に大きくて $n_{pr} < n_{vt}$ であり、従って、図2に示されているように、マクロスケールで見た時の屈折率楕円体3は縦長のものとなる。このように、配向方向に平行な方向の偏波成分に関する屈折率 n_{pr} と、配向方向に垂直な方向の偏波成分に関する屈折率 n_{vt} とが異なる場合における両者の差 $\Delta n (= n_{pr} - n_{vt})$ は複屈折値と呼ばれている。

【0006】光学樹脂材料として用いられる代表的な高分子樹脂における複屈折値 Δn は、ポリスチレンでは-0.100、ポリメチルメタクリレートでは-0.0043、ポリフェニレンオキサイドでは+0.210、ポリカーボネートでは+0.106、ポリビニルクロライドでは0.027、ポリエチレンテレフタレートでは+0.105、ポリエチレンでは+0.044である。本明細書において、このポリマー鎖の配向に起因した複屈折を配向複屈折といい、複屈折値 Δn の符号が正（ $\Delta n > 0$ ）であることを「複屈折性の符号が正」、複屈折値 Δn の符号が負（ $\Delta n < 0$ ）であることを「複屈折性の符号が負」などのように表現することとする。

【0007】このような配向複屈折は、光学樹脂材料の応用あるいは適用において、偏光特性が関与する場合には大きな問題となる。その典型的な例としては、例えば書込／消去型の光磁気ディスク装置における光学部品があり、この書込／消去型の光磁気ディスク装置では、読み取りビームあるいは書き込みビームに偏光ビームが用いられるので、その光路中に配置されている光学要素、例えばディスク自体やレンズなどが複屈折性を示すものであると、読み取りあるいは書き込みの精度に悪影響を及ぼすことになる。

【0008】また、使用する光学要素における複屈折性が重要な影響を有するものとして液晶素子がある。この液晶素子は、直交ニコルまたは平行ニコルとした偏光子と検光子の間において、液晶層により偏光の偏波面を回転させることによって光の透過・不透過を制御する構造とされている。従って、液晶素子では、その構成要素の各々の複屈折性が大きな問題となり、そのために、液晶素子の構成要素の材料として用いられる光学樹脂材料の選択範囲が狭く、きわめて限定されている。

【0009】従来から、光学樹脂材料における配向複屈

折性を低減化するための種々の工夫がなされており、その代表的な一つが国際公開番号W096/06370号公報に開示されている。この技術は、透明な高分子樹脂からなるマトリックスに、このマトリックスにおける高分子樹脂のポリマー鎖が外力により配向する場合に、この結合鎖の配向方向と同じ方向に配向可能な低分子物質を添加し、当該低分子物質が有する複屈折性により、高分子樹脂における配向複屈折性を相殺的に低減化させるものである。

【0010】具体的に説明すると、この技術では、マトリックスを形成する高分子樹脂は、符号が正または負である配向複屈折性を有するものであるが、これに添加される低分子物質は、高分子樹脂における配向複屈折性と逆の符号の複屈折性を示すものとされており、両者の複屈折性が相殺されることを利用して、低複屈折性光学樹脂材料を得ている。すなわち、この光学樹脂材料では、成形加工などの工程において応力などの作用を外から受けたときにそのポリマー鎖が配向を起こすが、その際に、添加されている低分子物質もポリマー鎖の配向に伴って配向を起こし、このポリマー鎖の配向に対応して配向する低分子物質における屈折率楕円体の長軸方向が、高分子樹脂における屈折率楕円体の長軸方向と直交する方向となることを利用して、高分子樹脂の複屈折性を相殺的に低減化させ、全体として低複屈折性を実現しているものである。

【0011】このような技術には多くの利点がある。例えば、組み合わせられる高分子樹脂と低分子物質の種類に応じて、前者に対する後者の添加量を調整することによって全体の複屈折性が零に近いものが得られる。しかも、この技術は、原理的に、どのような高分子樹脂に対しても適用可能である上、低分子物質はマトリックス用の高分子樹脂の重合反応には実質的に関与せず、高分子樹脂を与えるモノマーに対して反応性を有しないため、高分子樹脂と低分子物質の組み合わせについて制約が比較的少なく、従って光学樹脂材料のための高分子樹脂の選択について比較的大きな自由度が得られる。更に、低分子物質は、高分子樹脂を形成する各単位分子に比べ、屈折率に関して、より大きな光学的異方性を有するのが一般であり、このため、比較的少ない添加量で所望の効果を得ることができるので、マトリックス用の高分子樹脂の有する特性を有効に光学樹脂材料に活かすことが可能である。

【0012】しかしながら、低分子物質を添加することによって光学樹脂材料の複屈折性を低減化する技術においては、例えば添加する低分子物質については、マトリックス用の高分子樹脂との関係で、その選択範囲に自ずから制限がある。そして、特に重要な問題点は、低分子物質として負の配向複屈折性を示すものを得ることが、実際には困難なことである。すなわち、光学樹脂材料として広く用いられる高分子樹脂のうち、複屈折性が負で

あるポリメチルメタクリレートやポリスチレンの場合とは、複屈折性が正である高分子樹脂の場合には、これに適用されるべき複屈折性が負である低分子物質の範囲が狭く、実際にはこの方法を適用することができない場合もある。複屈折性が正である高分子樹脂の具体例としては、例えばポリエチレン ($\Delta n: +0.044$)、ノルボルネン系樹脂 (Δn : 例えば $+0.0192$) を挙げることができる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情を背景になされたものであり、高分子樹脂よりなる光学樹脂材料であって、当該高分子樹脂の特性が犠牲にされることなしに、当該高分子樹脂の複屈折性が、その符号の如何によらずに確実に低減化された、低複屈折性光学樹脂材料およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、上記の低複屈折性光学樹脂材料を応用して、各種の有用な光学部品、その他の物品あるいは材料を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の低複屈折性光学樹脂材料は、光の波長より小さいサイズの分子配向抑制粒体が混入された透明性を有する高分子樹脂材料が配向処理されてなり、分子配向抑制粒体は、分極に関して等方性を有する物質よりなる粒体または形状に関して等方性を有する粒体よりなることを特徴とする。ここに、分子配向抑制粒体は、配向処理における高分子樹脂材料よりも高い硬度を有するものが用いられる。分子配向抑制粒体としては、無機化合物の粒体を用いることができる。一方、高分子樹脂材料としては、ノルボルネン誘導体の開環重合体を用いることができる。

【0015】本発明の低複屈折性光学樹脂材料の製造方法は、重合反応により透明性を有する高分子樹脂材料を生成する重合性材料に分子配向抑制粒体を混入する工程を有することを特徴とする。本発明の低複屈折性光学樹脂材料の製造方法は、透明性を有する高分子樹脂材料中に分子配向抑制粒体を混練する工程を有する方法とすることができる。また、本発明の低複屈折性光学樹脂材料の製造方法は、透明性を有する高分子樹脂材料の溶液中に分子配向抑制粒体を混入する工程を有する方法とすることができる。また、本発明の低複屈折性光学樹脂材料の製造方法は、分子配向抑制粒体が混入された透明性を有する高分子樹脂材料を延伸処理する工程を有する方法とすることができる。

【0016】本発明の光学部品は、上記の低複屈折性光学樹脂材料よりなることを特徴とする。本発明の光学機器は、上記の光学部品を光学要素として用いたことを特徴とする。本発明の光学部品用接着剤は、上記の低複屈折性光学樹脂材料よりなり、光学部品または光学要素の接合に用いられることを特徴とする。

【0017】本発明の液晶素子用基板は、上記の低複屈

折性光学樹脂材料よりなり、液晶素子において液晶層と偏光板との間に介在されることを特徴とする。本発明の液晶素子用偏光板は、上記の低複屈折性光学樹脂材料よりなるシートが、液晶素子用偏光子の両面に接合されて構成されていることを特徴とする。本発明の液晶素子用接着剤は、上記の低複屈折性光学樹脂材料よりなり、液晶素子を形成する要素の接合に用いられることを特徴とする。本発明の光ディスクは、特に高分子樹脂材料がノルボルネン誘導体の開環重合体である、上記の低複屈折性光学樹脂材料よりなることを特徴とする。

【0018】

【作用】上記の構成によれば、マトリックスを構成する高分子樹脂材料が、それ単独では複屈折性を示すものであっても、特定の条件を具えた分子配向抑制粒体が混入された状態で配向処理されることにより、当該高分子樹脂材料におけるポリマー鎖の配向の程度が抑制され、その結果、発現される複屈折性の程度が抑制されるので、複屈折性が低減化された光学樹脂材料が得られる。そして、当該光学樹脂材料が低複屈折性であることにより、種々の光学部品や光学製品を形成させることにより、良好な性能が得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の低複屈折性光学樹脂材料は、透明性を有する高分子樹脂材料中に分子配向抑制粒体が混入されてなる樹脂組成物を配向処理することにより、得られるものである。本発明において、光学樹脂材料のマトリックスを構成する高分子樹脂材料は、基本的に、目的とする光学樹脂材料としての用途に必要な透明性を有し、また他の必要な特性を有するものであれば、特に限定されず、いずれの高分子樹脂材料であってもよい。一方、高分子樹脂材料中に混入される分子配向抑制粒体は、そのサイズが、適用される光の波長の大きさより小さいことが必要であり、しかも、分極に関して等方性を有する物質よりなる粒体であるか、あるいは形状に関して等方性を有する粒体であることが必要である。

【0020】本発明の低複屈折性光学樹脂材料は、マトリックスを構成する高分子樹脂材料を、これに分子配向抑制粒体が分散された状態で、配向処理したものであり、この配向処理により、高分子樹脂材料のポリマー鎖が特定の方向に配向された状態となる。ここに、配向処理は、例えば、適宜の成形処理、延伸処理など加工処理によって特定の方向に外力を作用させることによって行うことができ、高分子樹脂材料のポリマー鎖が特定の方向に配向される方法であればよく、その具体的な手段が限定されるものではない。

【0021】以上のような態様の光学樹脂材料においては、ポリマー鎖が配向されるときに分子配向抑制粒体が存在することにより、当該ポリマー鎖の配向の一部が阻害されて配向の程度が抑制され、その結果、そのような分子配向抑制粒体が存在しない状態で配向処理した場合

に比して、発現される複屈折性が低減化されたものとなる。

【0022】高分子樹脂材料に混入される分子配向抑制粒体は、(1)分子配向抑制粒体のサイズが光の波長よりも小さいこと、すなわち、分子配向抑制粒体が、高分子樹脂材料の透明性を実質的に低下させるような散乱を生じないサイズのものであること、並びに(2)分極に関して等方性を有する物質よりなる粒体であるか、あるいは形状に関して等方性を有する粒体であること、が必要である。

【0023】高分子樹脂材料に混入される粉体が、分極に関して異方性を有する物質よりなる粒体、あるいは形状に関して異方性を有する粒体である場合には、高分子樹脂材料を配向処理することにより発現される複屈折性を有効に低減させることができないことがある。以上において、形状的等方性は、もし粒体が分極に関して異方性を有する場合には、当該分極異方性を全体として発現させるような規則性のある配向を生じることのない程度に形状に等方性があるということの意味する。そのような等方性の形状の典型的な例は、球形および正多角形である。

【0024】分子配向抑制粒体のサイズに関する光の波長は、得られる光学樹脂材料が用いられる光学機器に適用される光の波長を基準として考慮されればよく、可視光またはその近辺の光が用いられる場合には、分子配向抑制粒体のサイズは、数百ナノメートル以下であることが必要である。實際上、このようなサイズレベルの粒体は、その入手が比較的容易である。また、分極に関して等方性を有する粒体も、また形状に関しても等方性を有する粒体も容易に得ることができる。しかも、このような粒体は、実質的にあらゆる高分子樹脂に分子配向抑制粒体として適用することが可能であり、従って、本発明の光学樹脂材料に用いられる高分子樹脂についての選択の自由度はきわめて大きい。その上、このような粒体は、高分子樹脂の有する複屈折性以外の光学的特性に実質的な影響を与えることがなく、また機械的特性などに与える影響も小さい。

【0025】以上の説明から理解されるように、本発明は、マトリックスを構成する高分子樹脂材料中に或る種の物質を添加しておくことにより、当該高分子樹脂材料に発現される配向複屈折性を低減化または補償する点では、従来の技術と同様であるが、そのような高分子樹脂材料の配向複屈折性を低減化するためのメカニズムが全く異なっている。すなわち、従来技術にあっては、添加される低分子物質が高分子樹脂材料における配向複屈折性とは逆の符号の複屈折性を示すことを利用して、両者の相殺関係により全体として低複屈折性あるいは低異方性を達成するものであるが、本発明では、高分子樹脂材料の配向処理において、その配向の程度を抑制するものである。

【0026】本発明において、マトリックスを構成するための高分子樹脂材料は、光学樹脂材料としての用途から、或る程度以上の透明性を有することが必要である。この高分子樹脂材料は、基本的に、これに混入される分子配向抑制粒体との関係によって特に制約を受けることがなく、従って当該高分子樹脂材料の選択の自由度がきわめて大きい。実際には、光学樹脂材料としての一般的な適性を有している高分子樹脂材料を用いることが好ましく、特に具体的な用途に応じて好適な特性、例えば優れた耐熱性や機械強度などを有するものを用いることが好ましい。この高分子樹脂材料に必要とされる透明性の程度は、目的とする光学部品などの用途、あるいは要求される光学特性などによって定まり、特に限定されるものではない。当該高分子樹脂材料は、それ自体が示す複屈折性の符号が正であっても、負であってもよい。

【0027】本発明において用いられる高分子樹脂材料の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリスチレンなどの芳香族ビニルポリマー類、ポリメチルメタクリレートなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート類、ポリビニルクロライド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリエテルスルホン、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルペンテン-1、脂環式ポリオレフィン類(例えばジシクロペンタジエン系ポリオレフィンやノルボルネン系ポリオレフィンなどの環状オレフィンの開環(共)重合体、その水素添加(共)重合体、環状オレフィンと不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体など)、例えばトリシクロデカニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレートとメチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、非晶性ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、並びに環状オレフィン、シクロペンタジエン、芳香族ビニル化合物のカチオン(共)重合体の水素添加重合体、その他を挙げることができる。以上のうち、好ましい光学特性を有するものとしては、例えばポリメチルメタクリレート、或る種のポリカーボネート、並びに脂環式ポリオレフィン系重合体を挙げることができる。

【0028】以上の高分子樹脂材料のうち、単独での配向複屈折性の程度が大きい重合体では、分子配向抑制粒体を多量に添加することが必要となり、その結果、得られる光学樹脂材料の透明性が低下する場合がある。然るに、脂環式ポリオレフィン系重合体は、通常、小さな正の複屈折性を示す重合体であるために混入すべき分子配向抑制粒体の量が少なくよく、従って、高い透明性、耐熱性に加えて低複屈折性を兼ね備えた光学樹脂材料が得られるので、きわめて好ましい。

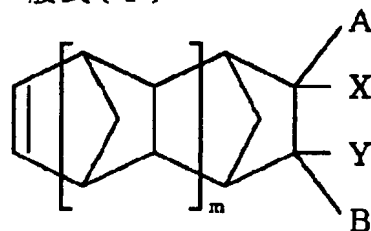
【0029】脂環式ポリオレフィン系重合体の好ましい

例としては、下記一般式(1)に示すノルボルネン誘導体よりなるモノマー若しくはこのモノマーおよびこれと共重合可能な共重合性モノマーを開環重合させて得られる開環重合体、またはこのような開環重合体を更に水素添加して得られる水素添加重合体を挙げることができる。このようなモノマーの開環重合反応は、通常、メタセシス重合触媒によって行われる。

【0030】

【化1】

一般式(1)



〔式中AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子または一価の有機基を示し、mは0または1である。〕

【0031】このようなノルボルネン環を有するモノマーのうち、上記一般式(1)におけるXまたはYが式 $-(CH_2)_nCOOR^1$ で表わされるカルボン酸エステル基であるモノマーは、得られる開環重合体が、高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。このカルボン酸エステル基よりなる極性置換基は、モノマーの1分子当りに1個含有されることが、得られる開環重合体の吸湿性が低くなる点で好ましい。

【0032】また、式 $-(CH_2)_nCOOR^1$ で示されるカルボン酸エステル基のうち、nの値が小さいものほど、得られる開環重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、更にnが0であるモノマーは、その合成が容易である点で、また、得られる開環重合体に良好な特性が得られる点で好ましい。上記の式において、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど得られる重合体の吸湿性が小さくなる点では好ましい。しかし、得られる重合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数が1～4の鎖状アルキル基または炭素数が5以上の(多)環状アルキル基であることが好ましく、特にメチル基であることが好ましい。更に、カルボン酸エステル基が結合した炭素原子に、同時に炭素数1～10の炭化水素基が置換基として結合されているモノマーは、得られる重合体のガラス転移温度を低下させずに吸湿性を低下させるので好ましい。そして、特にこの置換基がメチル基であるモノマーは、その合成が容易な点で好ましい。上記のモノマーのうちでは、一般式(1)においてmが1であるテトラシクロデセン誘導体が、ガラス転移点の高い重合体得られる点で好ましい。

【0033】上記の一般式(1)で示されるもののう

ち、好ましい化合物の例としては、8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-オドデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-オドデセン、5-カルボキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンなどを挙げることができる。

【0034】上記のモノマーは、これと共重合可能なモノマーとを開環共重合させることができ、そのような共重合体を用いることもできる。上記の開環重合体が水素添加される場合においては、水素添加率は高いことが好ましく、少なくとも90モル%以上、特に実質上100モル%であることが望ましい。上記の開環重合体またはその水素添加重合体の分子量は、ポリスチレン換算による重量平均分子量で20000～500000であることが好ましい。

【0035】本発明において、分子配向抑制粒体としては、上記の条件を満たす粒体であれば、広範な材料の中から自由に選択することができる。分子配向抑制粒体のサイズは、既述のように、当該光学樹脂材料による光学部品または光学要素に適用される光の波長より小さいサイズであればよく、例えば当該光が可視光である場合には数百ナノメートル以下のサイズ、例えば50～300nm程度であればよい。また、適用される光がレーザ光である場合には、その波長に応じたサイズの分子配向抑制粒体を用いればよい。分子配向抑制粒体のサイズが過大である場合には、得られる光学樹脂材料は、分子配向抑制粒体の存在によって透明性が低下したものとなる。

【0036】また分子配向抑制粒体は、分極に関して等方性を有する物質よりなるものであるか、分極に関して等方性を有しない物質よりなる場合には、形状に関して等方性を有する粒体であることが必要である。

【0037】一方、形状に関して等方性を有する粒体とは、典型的には、例えば球状や正多角形のような等方性の形状を有するものであるが、実質的に等方性の形状を有するものであればよく、その程度は、その長径に対する短径の比が例えば1/10以上であればよい。

【0038】本発明においては、分子配向抑制粒体として用いられる粉体は、配向処理における高分子樹脂材料よりも高い硬度を有するものであることが必要であり、これにより、当該高分子樹脂材料のポリマー鎖の配向が、混在する分子配向抑制粒体によって阻害される結果、配向処理によるポリマー鎖の配向の程度が全体として抑制される。

【0039】本発明において、分子配向抑制粒体として好ましい粉体は、無機化合物の粉体であり、具体的には、各種の酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物、その他を挙げることができるが、化学的に安定なものが好ましい。好ましい粒体の物質の具体例としては、例えばシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化マンガン、酸化ジルコニ

ウム、コバルトブルー、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化ネオジム、酸化ホルミウム、酸化銅、酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの複合酸化物などの無機化合物の粒体を挙げることができる。これらの無機化合物は、光の波長よりも小さいサイズの粒体とすることが可能であって、しかも形状が等方性を有する粒体を得ることが可能である。

【0040】また、或る種の有機化合物あるいは重合体粒子よりなる粉体を用いることも可能である。そのようなものの具体例としては、例えば、アダマンタン、 dendリマーなどを挙げることができる。

【0041】高分子樹脂材料に対する分子配向抑制粒体の混入割合は、当該高分子樹脂材料の配向複屈折性の低減化に有効な割合であればよく、特に限定されるものではないが、通常、高分子樹脂材料に対して0.001～20質量%であり、好ましくは0.01～10質量%の範囲である。この分子配向抑制粒体の混入割合は、目的とする効果が得られるのであれば少ないことが望ましく、分子配向抑制粒体の混入割合が高くなると、得られる光学樹脂材料の透明性、機械的強度、耐熱性などの当該高分子樹脂材料の有する固有の特性が低下するおそれがある。

【0042】本発明の低複屈折性光学樹脂材料を製造するためには、重合反応によって透明性を有する高分子樹脂を生成するモノマーまたはその組成物を用意し、この重合性材料の重合反応を開始する前の段階で分子配向抑制粒体を混入し、十分に分散させ、適宜の重合開始剤、連鎖移動剤などを添加した後、加熱あるいは紫外線照射などのエネルギーの供給を行なうことによって重合反応を開始させて進行させる方法を採用することができる。

【0043】ここに、重合開始剤や連鎖移動剤の種類および量は、通常、重合反応の場合と同様の基準に従って選択すればよい。例えば、熱重合による場合においては、熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物を使用することができる。また、紫外線照射による場合には、紫外線ラジカル重合開始剤であるベンゾインメチルエーテルなどを使用することができる。連鎖移動剤としては、いずれの場合にも、フルマルブチルメルカプタンなどを使用することができる。この製造方法によれば、重合反応の完了によって、分子配向抑制粒体が混入された高分子樹脂を直接的に製造することができる点で有利である。

【0044】また、高分子樹脂を生成するモノマーまたはその組成物の重合反応の開始後でかつ完了前の段階において、すなわち重合反応が或る程度進行されて重合性のオリゴマーが存在する状態の重合反応系に分子配向抑制粒体を混入して十分に分散させ、その後、重合反応を完結する方法であってもよい。この製造方法においても、重合反応の完了によって、分子配向抑制粒体が混入された高分子樹脂材料を直接的に製造することができ

る。

【0045】以上の方法においては、分子配向抑制粒体は、当該モノマーまたはその組成物あるいは生成される高分子樹脂に対して親和性の高い表面処理剤（バインダー）によって予め表面処理が施されていることが好ましく、これにより、当該分子配向抑制粒体の、マトリックスを構成する高分子樹脂における分散性を高いものとすることができる。この表面処理剤による処理は、重合反応と一連の工程として行うことも可能である。

【0046】また、本発明においては、重合反応によって透明性を有する高分子樹脂材料を製造し、これを加熱溶融させてこれに分子配向抑制粒体を添加して混練する方法により、高分子樹脂材料中に分子配向抑制粒体が均一に分散されてなる低複屈折性光学樹脂材料を製造することができる。

【0047】あるいは、高分子樹脂材料を適当な溶媒中に溶解させて得られる溶液中に分子配向抑制粒体を添加して均一に分散させ、その後溶媒を蒸発処理などによって除去する方法によっても、目的とする光学樹脂材料を製造することができる。このような高分子樹脂材料の溶液に分子配向抑制粒体を混入する方法によれば、微粉末状の分子配向抑制粒体を十分に均一に分散させることが容易であり、しかも、高分子樹脂材料を加熱する必要がないためにその熱劣化が生ずることがなく、また、当該高分子樹脂材料の有する光学特性および機械的特性が損なわれないために、結果として良好な特性の光学樹脂材料が得られる。また、分子配向抑制粒体が分散された溶液を、そのままの状態でフィルムなどの製品の製造に供することも可能である。また、これらの方法においても、分子配向抑制粒体は、適宜の表面処理剤によって予め表面処理が施されているものを用いることが好ましい。

【0048】以上のような方法によって得られる分子配向抑制粒体が混入された光学樹脂材料は、そのままの状態では、通常、高分子樹脂のポリマー鎖が配向されていないために複屈折性を示さないものである。そして、この分子配向抑制粒体が混入された光学樹脂材料は、各種の光学部品や光学材料のための原料として用いられるが、通常、光学樹脂材料の場合と同様に、実用性のある製品の製造に供するために、適当な手段によってペレット化されることが好ましい。このペレット化された光学樹脂材料は、射出成形あるいは押し出し成形などの、量産性に優れた通常の成形技術によって所望の形状に成形加工されて製品とされる。

【0049】このような成形製品を形成する高分子樹脂のマトリックスにおいては、成形工程における外力の作用などによってそのポリマー鎖が特定の方向に配向し、従って配向複屈折性が生じるが、この配向の過程において、当該高分子樹脂材料に混入されている分子配向抑制粒体が、当該高分子樹脂のポリマー鎖の配向を阻害する

作用を発揮する結果、配向処理によって発現されるべき高分子樹脂材料の複屈折性が低減され、分子配向抑制粒体が含有されない場合に比して、当該光学樹脂材料全体としての複屈折性は相当に小さいものとなる。

【0050】例えば、射出成形工程においては、金型の壁面付近や金型のゲート付近で高分子樹脂に高剪断応力が発生するためにポリマー鎖の配向が生じ、また、押出し成形工程においては、押出し時や引き取り時などに高分子樹脂のポリマー鎖に配向が生じるが、これらのポリマー鎖の配向の程度が抑制されるので、その結果として発現される複屈折性が小さいものとなる。また、分子配向抑制粒体が混入された高分子樹脂材料よりなるフィルムを延伸処理する場合にも、当該高分子樹脂のポリマー鎖の配向が生ずるため、分子配向抑制粒体が含有されないときは大きな複屈折性が発現されるようになるが、分子配向抑制粒体が混入されていることにより、得られる延伸フィルムは低複屈折性のものとなる。

【0051】すなわち、以上のようにして得られる成形された光学樹脂材料や延伸処理された光学樹脂材料は、複屈折性がきわめて低いものであり、その程度は、分子配向抑制粒体の含有割合やポリマー鎖の配向の程度、その他の条件によっても異なるが、事実上複屈折性を示さない非複屈折性の場合もある。なお、この明細書において、単に「低複屈折性」というときは、非複屈折性である場合が包含されるものとする。

【0052】以上のような本発明による光学樹脂材料は、上記の特性を活かして、各種の光学部品の材料として利用することができ、これらの光学部品は各種の光学機器に利用することができる。具体的に説明すると、本発明による光学樹脂材料は、特に液晶素子用の部材として高い有用性を有する。その具体例は、例えば液晶層と偏光板との間に介在するよう配置される液晶素子用基板である。すなわち、本発明による光学樹脂材料によって形成された基板は、複屈折性がなくあるいは複屈折性が小さいために十分に液晶素子用基板として用いることができ、従来から使用されているガラス系基板と比較したとき、光学樹脂材料であることの利点が有効に活用され、良好な性能を有する液晶デバイスを有利に提供することができる。

【0053】また液晶素子用の偏光板は、偏光子の両面に透明樹脂シートを接合させて形成されるが、この透明樹脂シートとして、本発明による光学樹脂材料よりなるシートを用いることができ、液晶素子用基板の場合と同様に、良好な性能を有する液晶デバイスを有利に提供することができる。

【0054】更に、液晶素子を形成する各構成要素を接着させるための接着剤として、本発明による光学樹脂材料を用いることができる。このような接着剤は、それ自体が低複屈折性であることにより、また構成要素の材料の選択において大きな自由度が得られる点で、好ましい

ものである。すなわち、従来においては、低複屈折性の樹脂よりなる接着剤が提供されていないため、例えばモノクロタイプのように或る程度の複屈折性が許容される場合を除いて、各構成要素の接合が粘着剤によって行われているが、この粘着剤に代わるものとして本発明による光学樹脂材料よりなる接着剤を用いることができ、これにより、耐久性や耐熱性などの点で液晶素子の性能を向上させることができる。

【0055】図3は、液晶素子の構成の一例を示す説明用断面図である。この例において、10は液晶層、11a、11bは液晶層の上下に配置された基板、12a、12bはそれぞれ基板11a、11bの外面上に配置された偏光板であって、偏光板12a、12bの各々は、偏光子13の両面に透明樹脂シート14が接合されて構成されている。このような構成の液晶素子においては、基板11a、11bおよび透明樹脂シート14を本発明による光学樹脂材料によって形成することができ、また、基板11a、11bと各偏光板12a、12bとの接合のために、本発明による光学樹脂材料を原材料とする接着剤を用いることができる。

【0056】図4は、液晶素子の他の構成例を示す説明用断面図である。この例において、10は液晶層、15a、15bは液晶層の上下に配置された基板であり、偏光板16a、16bは、それぞれ、当該基板15a、15bと、その外面上に配置された偏光子13と、この偏光子13の外面上に接合された透明樹脂シート14とが積層された構成とされている。すなわち、各基板15a、15bが、図3の構成における液晶層10側の透明樹脂シート14を兼ねた構成であり、各偏光板16a、16bが各基板15a、15bと一体化されている。このような構成の液晶素子においても、基板15a、15bおよび透明樹脂シート14を本発明による光学樹脂材料によって形成することができ、また、接合のために、本発明による光学樹脂材料を原材料とする接着剤を用いることができる。

【0057】また、既述の一般式(1)に示すノルボルネン誘導体より得られる開環重合体またはその水素添加重合体を高分子樹脂として用い、これに分子配向抑制粒体を混入したものは、高い透明性と優れた耐熱性を有し、しかも低複屈折性を有する光学樹脂材料であり、特に光ディスクの製造に有利である。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

＜実施例1＞この実施例においては、高分子樹脂材料としてメチルメタクリレートを用い、分子配向抑制粒体として、平均粒子径が約7nmで実質的に球形のシリカ微粉末「アエロジルR812」（日本アエロジル（株）製）を、重合体に対して0.1質量%の割合で添加して、シリカ分散溶液を調製した。このシリカ分散溶液を

用い、溶液キャスト法により乾燥後の厚さが $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。これを試料1とする。この試料1のフィルムに対して、延伸温度 80°C 、延伸速度 $8\text{m}/\text{min}$ の条件により、種々の延伸倍率で1軸延伸処理を施した。そして、得られた各延伸フィルムについて、複屈折値を求めると共に、偏光させた赤外二色法により、波数 1388cm^{-1} の光に対する $\alpha\text{-CH}_3$ の伸縮の吸収強度を測定し、その結果から各々の配向度を求めた。そして、得られた複屈折値と延伸倍率の大きさとの関係を図5に、配向度と延伸倍率の大きさとの関係を図6に示す。

【0059】＜実施例2＞分子配向抑制粒体としてのシリカ微粉末「アエロジルR812」の添加割合を2.0質量%に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、厚さが $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。これを試料2とする。この試料2のフィルムに対して、実施例1と全く同様にして、種々の延伸倍率で1軸延伸処理を施し、各々の複屈折値と配向度を求めた。得られた複屈折値と延伸倍率の大きさとの関係を図5に、配向度と延伸倍率の大きさとの関係を図6に示す。

【0060】＜比較例1＞分子配向抑制粒体としてのシリカ微粉末を添加しないこと以外は、実施例1と同様にして、厚さが $100\mu\text{m}$ の参照用フィルムを作製した。これを比較試料1とする。この比較試料1のフィルムに対して、実施例1と全く同様にして、種々の延伸倍率で1軸延伸処理を施し、各々の複屈折値と配向度を求めた。得られた複屈折値と延伸倍率の大きさとの関係を図5に、配向度と延伸倍率の大きさとの関係を図6に示す。

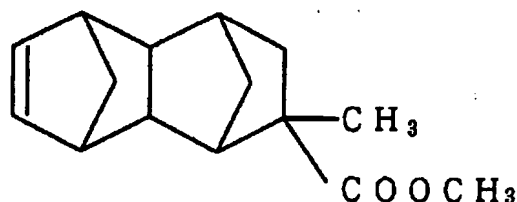
【0061】図5および図6の結果から、高分子樹脂材料の配向処理において、シリカ微粉末が存在していることにより、発現される複屈折性の程度が低減していることが明らかである。

【0062】＜実施例3＞下記の構造式(1)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンの250質量部と、1-ヘキセン41質量部と、トルエン750質量部とを、窒素ガスで置換した反応容器内に仕込み、 60°C に加熱した。これに、トリエチルアルミニウム(1.5モル/1)のトルエン溶液0.62質量部と、 t-ブタノール /メタノールで変性した六塩化タングステン溶液(濃度 $0.05\text{モル}/1$ 、 $\text{t-ブタノール}:\text{メタノール}:\text{タングステン}=0.35:0.3:1$)3.7質量部を触媒として加え、 80°C で3時間加熱攪拌することにより、開環重合体溶液(a)を得た。この重合反応における重合転化率は97%であった。また、得られた重合体の固有粘度(η_{inh})は $0.45\text{dl}/\text{g}$ (クロロホルム中、 30°C 、濃度 $0.5\text{g}/\text{dl}$)であった。

【0063】

【化2】

構造式(1)



【0064】このようにして得られた開環重合体溶液(a)の4000質量部をオートクレーブに入れ、これに水素添加触媒を加え、水素ガス圧 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、反応温度 165°C の条件で3時間加熱して水素添加を行った。こうして得られた水素添加重合体を大量のメタノール中に注いで重合体を凝固させた。ここに得られた水素添加重合体の水素添加率は実質上100モル%であった。

【0065】上記の水素添加重合体を高分子樹脂材料として用い、そのトルエン溶液に、実施例1において用いたものと同じ分子配向抑制粒体を重合体に対して0.2質量%の割合で添加して、シリカ分散溶液を調製した。このシリカ分散溶液を用い、実施例1と同様にして乾燥後の厚さが $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製したところ、このフィルムは、実施例1の試料1と同様の特性を有するものであることが認められた。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、マトリックスを構成する高分子樹脂材料が、それ単独では複屈折性を示すものであっても、特定の条件を具えた分子配向抑制粒体が混入された状態で配向処理されることにより、当該高分子樹脂材料におけるポリマー鎖の配向の程度が抑制され、その結果、発現される複屈折性の程度が抑制され、結局、複屈折性が低減化された光学樹脂材料が得られる。そして、当該光学樹脂材料が低複屈折性であることにより、種々の光学部品や光学製品を形成させることにより、良好な性能が得られる。

【0067】そして、高分子樹脂は基本的に制約を受けることなく、従ってそれ自体の複屈折性の符号が正であっても負であっても、確実に低複屈折性の光学樹脂材料を提供することができる。また、その結果、高分子樹脂を、広い範囲のものから自由に選択することができるので、目的とする用途に応じて好適な特性を有する高分子樹脂を用いて低複屈折性の光学樹脂材料を得ることができ、従って、例えば優れた光学特性、機械的特性、あるいは特に高い耐熱性を有する低複屈折性の光学樹脂材料を有利に提供することが可能となる。

【0068】また、本発明の低複屈折性光学樹脂材料を用いることにより、低複屈折性の各種の光学部品を形成することができ、複屈折性が影響する光学要素を含む機器、例えば液晶デバイスの構成要素を有利に提供することができ、また各種性能を向上させることが可能とな

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】高分子樹脂の配向されたポリマー鎖の状態と、発現される複屈折性についての説明図である。

【図2】屈折率楕円体についての説明図である。

【図3】液晶素子の構成の一例を示す説明用断面図である。

【図4】液晶素子の他の構成例を示す説明用断面図である。

【図5】本発明の実施例および比較例における試料について、複屈折値と延伸倍率の大きさとの関係を示すグラフである。

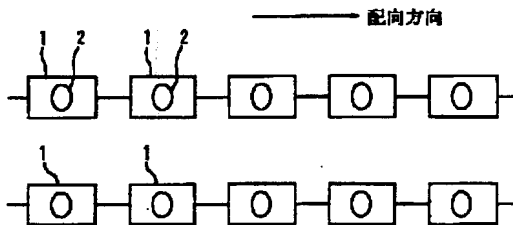
【図6】本発明の実施例および比較例における試料につ

いて、配向度と延伸倍率の大きさとの関係を示すグラフである。

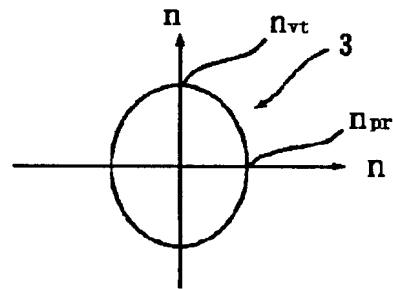
【符号の説明】

- 1 結合単位
- 2 楕円マーク
- 3 屈折率楕円体
- 10 液晶層
- 11a、11b 基板
- 12a、12b 偏光板
- 13 偏光子
- 14 透明樹脂シート
- 15a、15b 基板
- 16a、16b 偏光板

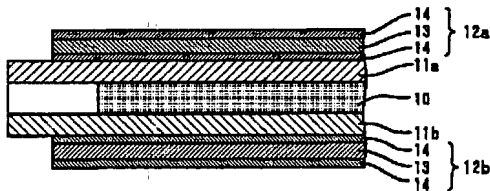
【図1】



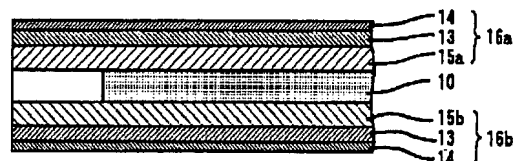
【図2】



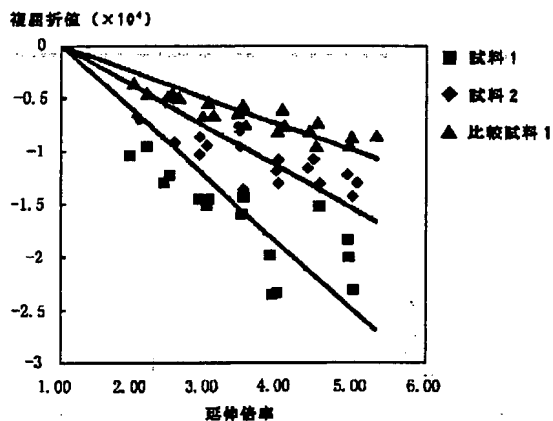
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

